



TITLE:

電気化学キャパシタ/燃料電池用新規フッ素系イオン液体の開発

AUTHOR(S):

松本, 一彦; 野平, 俊之; 萩原, 理加

CITATION:

松本, 一彦 ...[et al]. 電気化学キャパシタ/燃料電池用新規フッ素系イオン液体の開発. 機能材料 2016, 36(3): 11-19

ISSUE DATE:

2016-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230859>

RIGHT:

発行元の許可を得て登録しています.



イオン液体をデザインする—多機能化への挑戦—

SPECIAL
FEATURE

電気化学キャパシタ／燃料電池用 新規フッ素系イオン液体の開発

Developments of Ionic Liquid Fluorides for Electrochemical Capacitors and Fuel Cells

松本一彦^{*1} 野平俊之^{*2} 萩原理加^{*3}

低粘性、高導電率を示すイオン液体であるフルオロハイドロジェネート塩の性質と、高容量を示す電気化学キャパシタ、ならびに既存の燃料電池と異なる機構で中温無加湿運転が可能なフルオロハイドロジェネート燃料電池など、電気化学デバイスへの応用について紹介する。

1. はじめに

溶媒を含まずカチオンとアニオンのみからなるイオン液体は、難揮発性、難燃性、広い液相温度範囲などの特徴を有し、エネルギー貯蔵デバイス用電解液として注目されている^{1~3)}。フッ素を含むイオン液体は加水分解耐性やイオン伝導率に優れることから、広くこの用途に利用されている⁴⁾。筆者らはこれまでにフルオロハイドロジェネートイオン液体を開発し、その電解質としての応用に取り組んできた。本稿ではこのフルオロハイドロジェネートイオン液体について、その特異な性質と電気化学キャパシタおよび燃料電池用電解質としての性能を述べる。

2. フルオロハイドロジェネートイオン液体の特徴

フルオロハイドロジェネートイオン液体は一般式 $(\text{FH})_n\text{F}^-$ で表されるフルオロハイドロジェネートイオンをアニオン種として含む。図1に $(\text{FH})_n\text{F}^-$

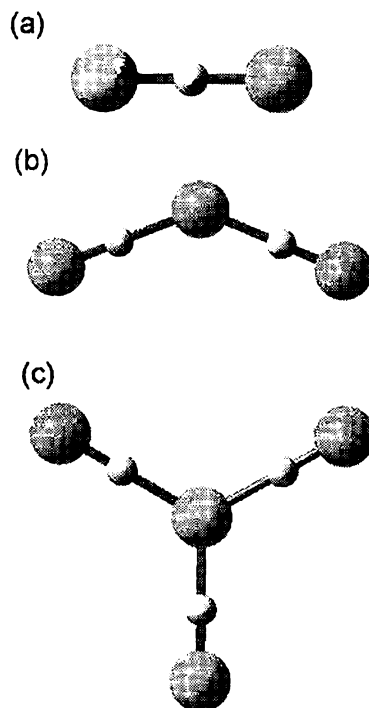


図1 フルオロハイドロジェネートアニオンの構造
(a) FHF^- , (b) $(\text{FH})_2\text{F}^-$, (c) $(\text{FH})_3\text{F}^-$

^{*1} Kazuhiko Matsumoto ^{*2} Toshiyuki Nohira ^{*3} Rika Hagiwara

^{*1~3} 京都大学 ^{*1.3} 大学院 エネルギー科学研究科 ^{*1} 准教授 ^{*3} 教授

^{*2} エネルギー理工学研究所 教授

($n = 1, 2, 3$) の構造を示す⁵⁾。多くの非プロトン性有機カチオンのフルオロハイドロジェネートイオン液体について、室温で HF 解離圧のない状態では (不揮発性のイオン液体という意味で) n の値が 2.3 付近となる。また、小さなカチオンの場合や、アルキル鎖が長い場合など $n < 2.3$ となることが知られている^{6~14)}。イオン液体の中では特に低い粘性と、高いイオン伝導率が特徴であり、内部抵抗の低いエネルギー貯蔵デバイスの構築が期待される。表 1 に代表的なフルオロハイドロジェネートイオン液体の物性値を示す。イオン伝導率の高いものとして、アルキル鎖の短いイミダゾリウム塩、ピロリジニウム塩、スルフォニウム塩などがあり、特に $[S_{111}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$ (トリメチルスルフォニウム) は 298 K で 131 mS cm^{-1} という極めて高いイオン伝導率を示す¹³⁾。

ワルデンプロットや磁場勾配 NMR 法を用いた検討から、このイオン液体中では特別なイオン伝導機構は存在せず、低い粘性率に起因する高いイオンの拡散性が高いイオン伝導率に結びついていると考えられる^{8,15)}。また、結晶構造を基に計算したイオン間相互作用エネルギーからも、静的構造としては通常のイオン結晶と同じくクーロン相互作用が支配的であることが示されている⁵⁾。以上の結果と、NMR 測定からアニオン間で高速で HF ユニットの交換していることが分かっていることから、筆者らはこの HF ユニットがカチオンーア

ニオン間のクーロン相互作用を弱める働きをし、カチオン、アニオンともに高速で拡散できるという機構を提案している。

図 2 にサイクリックボルタンメトリによって評価したフルオロハイドロジェネートイオン液体の電気化学窓と比較のために他の代表的なイオン液体の電気化学窓を示す^{8,9)}。フルオロハイドロジェネートイオン液体の電気化学窓は、用いる電極材料にも依存するが、一般的なイオン液体よりもや

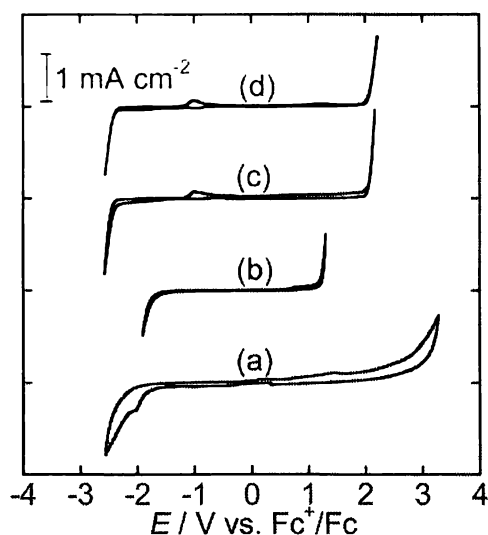


図 2 サイクリックボルタンメトリによるイオン液体の電気化学窓評価^{8,9)}
(a) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$, (b) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$,
(c) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$, (d) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$

表 1 代表的なフルオロハイドロジェネートイオン液体の物性^{a)}

イオン液体	融点 (ガラス転移点) /K	密度 (298 K) / g cm^{-3}	粘性率 (298 K) / mPa s	イオン伝導率 (298 K) / mS cm^{-1}
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$	272	1.17	5.1	110
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$	208 (148)	1.13	4.9	100
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$	(154)	1.08	19.6	33
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$	観測されず	1.07	9.9	75
$[\text{C}_{101}\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$	観測されず	1.13	7.9	75
$[\text{P}_{2225}][(\text{FH})_{2.1}\text{F}]$	218 (166)	0.999	28	12.4
$[\text{S}_{111}][(\text{FH})_{1.9}\text{F}]$	242	1.18	7.8	131

^{a)} これらのデータについては文献 8, 9, 12, 13, 19) を参照。 $\text{C}_1\text{C}_1\text{im}^+ = 1,3\text{-dimethylimidazolium}$, $\text{C}_2\text{C}_1\text{im}^+ = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{im}^+ = 1\text{-butyl-3-methylimidazolium}$, $\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}^+ = N\text{-ethyl-}N\text{-methylpyrrolidinium}$, $\text{C}_{101}\text{C}_1\text{pyrr}^+ = N\text{-methoxymethyl-}N\text{-methylpyrrolidinium}$, $\text{P}_{2225}^+ = \text{triethylpentylphosphonium}$, $\text{S}_{111}^+ = \text{trimethylsulfonium}$

や狭く, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][(\text{FH})_2\text{F}]$ ($\text{C}_2\text{C}_1\text{im}^+=1$ -エチル-3-メチルイミダゾリウム) の場合はグラッシーカーボン電極上で約 3.0 V である。このように電気化学窓がやや狭くなる理由としては, カソードリミットにおける水素ガス発生の影響が大きいと考えられる。アノードリミットはカチオン種に大きく依存し, イミダゾリウムのような芳香族系カチオンの場合より, ピロリジニウムのような非芳香族系カチオンの場合の方が酸化に対して安定である。

3. 電気化学キャパシタ用電解液としてのフルオロハイドロジェネートイオン液体

これまでに, 多くのイオン液体について電気化学キャパシタ用電解液としての性能が報告されている^{1,3)}。溶媒を含まないイオン液体について様々な二重層構造や活性炭細孔内での構造が提案されているが^{16,17)}, キャパシタンスの大きさという点では極端な違いはない。一方で安全性という観点では, 難揮発性, 難燃性という特長を持つイオン液体は魅力的な電解液である。

上述のフルオロハイドロジェネートイオン液体

は高いイオン伝導率を持つことから, 電気化学キャパシタ用電解液として使用した際に, 高電流下でも高い性能を発揮することが期待される。筆者らは様々なフルオロハイドロジェネートイオン液体を電解液とし, 正負極ともに活性炭を用いた電気化学キャパシタについて, 充放電試験を行った^{18,19)}。定電流法による充電-放電試験によって得られた充電電圧とキャパシタンスの関係を図 3 に示す¹⁹⁾。比較のために $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ を電解液とした場合のデータを合わせて示す。ここでは $C=It/wV$ (C : キャパシタンス, I : 電流, t : 放電時間, w : 正負極の合計重量, V : 充電電圧) の式を用いてキャパシタンスを求めている。 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ の場合と比較して, フルオロハイドロジェネートイオン液体ではいずれのカチオンでも, 大きなキャパシタンスが得られた。また, 特徴的な点として, 大きなキャパシタンスの電圧依存性が挙げられる。通常のイオン液体ではキャパシタンスの電圧依存性はわずかに見られるが, フルオロハイドロジェネートイオン液体では 1.0 V と 2.5 V で約 4 倍のキャパシタンスの違いが見られる。このキャパシタンスの電圧依存性はカチオン種によ

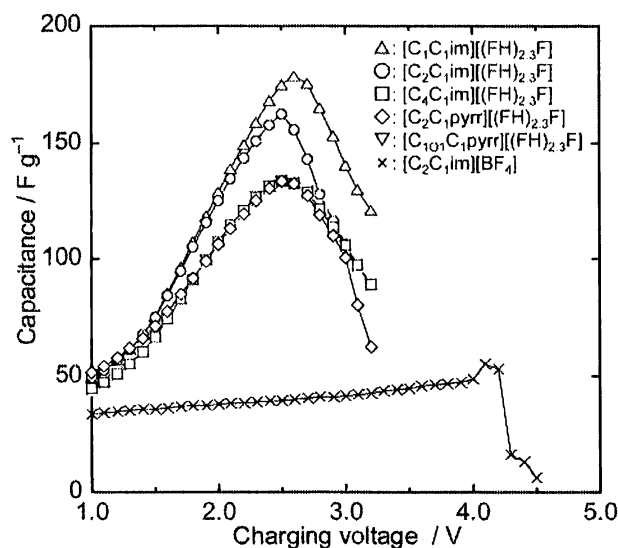


図 3 フルオロハイドロジェネートイオン液体を用いた電気化学キャパシタについて得られたキャパシタンスの電圧依存性¹⁹⁾
イオン液体の種類については表 1 参照, 電流密度 (活性炭重量当たり): 238 mA g⁻¹

らないため、 $(\text{FH})_n\text{F}^-$ 由来のものであると考えられる。小さなカチオンのイオン液体ほどキャパシタンスの値が大きくなるのは、一般的な二重層へのカチオンサイズの影響と一致する。一方でサイクル試験の結果から、2.5 V を超える電圧で充電するとセルの劣化が進行し、充放電ができなくなることが分かっている。比較対象である $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ では 4.0 V 付近から同様のセル劣化が起きている。実際に実用的なサイクル試験を行うと、 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ でも 4.0 V で充電状態を保持し続けるのは難しいことが知られているが、少なくとも本充放電試験でもフルオロハイドロジェネートイオン液体の耐電圧は $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ よりかなり低く、何らかの不可逆な反応が 2.5 V 以上で起こっていると考えられる。

2.5 V 以下の領域において、フルオロハイドロジェネートイオン液体で見られたキャパシタンスの増加について調べるために、電解液に $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$ イオン液体、作用極に活性炭、対極に活性炭を用い、正極側、負極側に分けてサイクリックボルタンメトリによる解析を行った²⁰⁾。Ag 疑似参照極を挟んだ三電極式セルを用いて得られた結果を図 4 に示す。

負極反応に対応する $-2.0 \sim +0.1 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ の電位範囲では、 $-1.0 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ より貴な電位領域で電気二重層の充電に起因するカソード電流および対応するアノード電流が見られた (図 4 (a))。 $-1.0 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ より卑な電位領域でのカソードスキャンでは電気二重層の充電電流とは別にファラデー電流が観測され、これに対応するアノード電流はやや貴な領域で観測されている。X 線光電子分光法を用いて $-1.2 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ で 2 時間保持した活性炭電極の表面を調べたが Cl 1s スペクトルにおいて、保持前後で大きな変化は見られなかった。 $(\text{FH})_n\text{F}^-$ は卑な電位領域において水素ガス発生することが知られているため、この活性炭電極上でのファラデー反応も同様の反応であると考えられるが、すべての電気量が水素ガス発生に使用されたとすると、生成水素の量が多すぎるため、吸着水素のような形で細孔内に留まり、

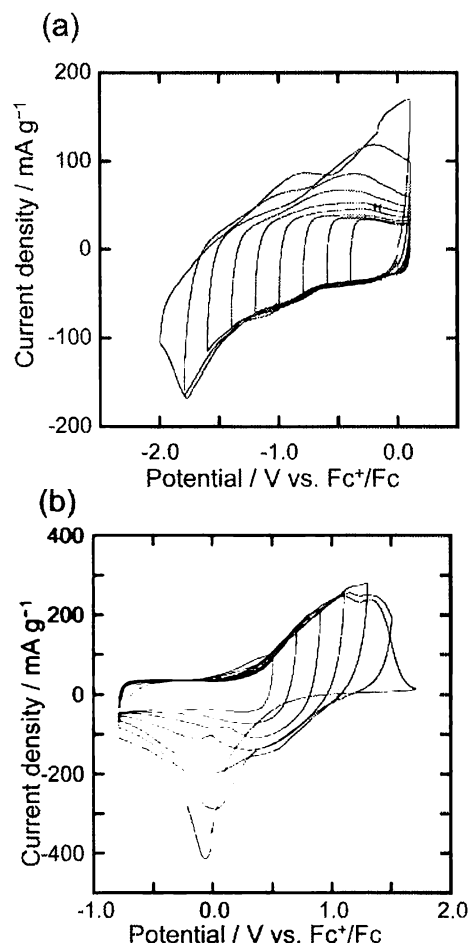


図 4 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$ 中における活性炭電極のサイクリックボルタモグラム²⁰⁾
スキャンレート: 0.2 mVs^{-1}

これがアノード反応で酸化される可能性があると考えられる。また、活性炭表面の官能基が発現するキャパシタンスの寄与も考慮にいれる必要がある。

負極の場合と同様に、正極反応に対応する $0.4 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ より貴な電位領域において、アノードスキャン中にファラデー電流が観測され、この電流は $1.5 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ 付近から減少した (図 4 (b))。これに対応するカソード電流はカソードスキャン中に、 $1.0 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ より卑な電位で観測された。クーロン効率は、折り返し電位が $1.7 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ の場合は 90% であるが、 $+1.5 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ の場合は 90% であるが、

Fc^+/Fc の場合は 97% に達する。このファラデー反応は $(\text{FH})_n\text{F}^-$ の関与するものであると考えられるが、同様の反応はこれまでに報告がないため、負極の場合と同様に X 線光電子分光法を用いて充電状態および放電状態の正極を分析した。1.2 V vs. Fc^+/Fc で充電した活性炭電極の Cls スペクトルでは C-F 共有結合に見られるような 290 eV より大きな束縛エネルギー領域でのピークは観測されず、また 285 ~ 290 eV の領域でも明確なピーク

は観測されなかった。一方で F1s では 688 eV に明瞭なピークが観測された。この結果から、充電状態では活性炭が酸化され、 $(\text{FH})_n\text{F}^-$ がこの酸化された活性炭と何らかの相互作用をしていると考えられる。活性炭はグラファイトのような発達した層状構造を持たないため、フッ素-グラファイト層状化合物のような構造はとらないと考えられるが、これに類似した活性炭に $(\text{FH})_n\text{F}^-$ がドープされたような構造をとっている可能性がある。

図 5 に正極-負極間電圧を 2.5 V まで充電した際の正極と負極の電位変化を示す。正極-負極間電圧が 2.5 V に到達した時点で正極は約 1.3 V vs. Fc^+/Fc であり、負極は約 -1.2 V vs. Fc^+/Fc であった。上記のサイクリックボルタンメトリの結果と比較して両極ともにファラデー反応が充放電に寄与していることが分かる。表 2 に充電電圧を変化させた際に得られた全キャパシタンスとファラデー反応に起因するキャパシタンスを示す。ここでは 0.5 V におけるキャパシタンスは電気二重層に起因するものだけであり、この値は充電電圧を大きくしても変化しないと仮定した。この値から充電電圧が大きくなるにつれ、ファラデー反応に起因するキャパシタンスは正負極ともに急激に増加し、この系の大きなキャパシタンスに寄与していることが分かる。

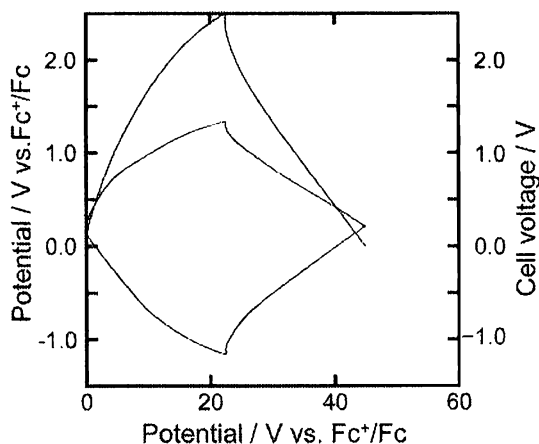


図 5 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{2.3}\text{F}]$ を電解液とし、活性炭を正負極とした電気化学キャパシタの 300 サイクル目における充放電カーブ²⁰⁾

セル電圧、正極電位、負極電位を分けて示してある。
セル充電電圧: 2.5 V, 電流密度 (活性炭重量当たり):
238 mA g^{-1}

表 2 フルオロハイドロジェネートイオン液体を用いた電気化学キャパシタにおける全キャパシタンスとファラデー反応に起因するキャパシタンス^{a)}

充電電圧 (測定手法) / V	正極キャパシタンス / Fg^{-1}		負極キャパシタンス / Fg^{-1}	
	全体	ファラデー	全体	ファラデー
0.5 (インピーダンス)	150	0	140	0
0.5 (充放電)	140	0	130	0
1.0 (充放電)	157	17	147	17
1.5 (充放電)	195	55	160	30
2.0 (充放電)	256	116	203	73
2.5 (充放電)	290	150	246	116

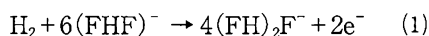
^{a)} これらのデータについては文献 20) を参照。ファラデー反応に起因するキャパシタンスは 0.5 V におけるキャパシタンスがすべて二重層の充放電に起因し、この値に電圧依存性がないとして計算したものである。充放電時の電流密度: 238 mA g^{-1}

4. 燃料電池用電解液としてのフルオロハイドロジェネートイオン液体

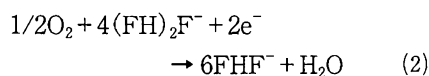
従来の固体高分子形燃料電池では、Nafion[®]などのプロトン導電性膜が使用されている。これらの電解質はプロトン伝導に水を必要とするため、運転温度の上限は80℃程度であるといわれている。ここで、80～150℃といった中温領域で無加湿作動する燃料電池が開発されれば、電極反応速度の増加によるPt系触媒量の低減、触媒被毒の低減、冷却・水管理システムの簡素化・小型化、排熱の有効利用が可能になり、自動車用・定置用どちらの用途にも有利である。そこで、蒸気圧がなく、温度を上げても揮発しないイオン液体を用いて無加湿で中温作動可能な燃料電池を構築しようとする研究が行われてきた^{21～32}。一般的なアプローチは、[dema][TfO] (dema = ジエチルメチルアンモニウム, TfO = トリフルオロメチルスルフォネート) のようなプロトン導電性イオン液体を用いる方法である^{21～25}。

一方、筆者らは、[C₂C₁im][(FH)_{1.3}F] や [C₂C₁pyrr][(FH)_{1.7}F] を電解液として用いるフルオロハイドロジェネート形燃料電池 (FHFC) を提案した²⁶。FHF⁻と (FH)₂F⁻を含む [C₂C₁pyrr][(FH)_{1.7}F] を用いた場合、その電気化学反応は以下になる。

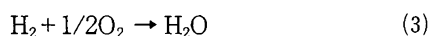
アノード (水素極) 反応



カソード (酸素極) 反応



全反応



FHFC は、プロトン伝導ではなく、フルオロハイドロジェネートイオン伝導により電荷および水素を輸送する、というユニークな作動原理に基づく燃料電池である。作動に水は必要とせず、耐熱性の高い [C₂C₁im][(FH)_{1.3}F] や [C₂C₁pyrr][(FH)_{1.7}F]

を用いれば、室温から120℃程度までの中温まで無加湿作動が可能である^{27,30,31}。

当初の研究ではイオン伝導率の高い [C₂C₁im][(FH)_nF] (*n* = 1.3 or 2.3)²⁶ や、それらと PVdF (ポリフッ化ビニリデン) とのコンポジット電解質膜を使用していた²⁷。しかし、その後の研究により、イミダゾリウムカチオンよりもピロリジニウムカチオンを用いたイオン液体の方が白金電極上での酸素還元反応が進行しやすいことが明らかとなった²⁹。ため、おもに [C₂C₁pyrr][(FH)_{1.7}F] を使用するようになった。代表的な例として、図6に [C₂C₁pyrr][(FH)_{1.7}F] と PVdF-HFP (ヘキサフルオロプロピレン) とのコンポジット電解質膜の-40～120℃におけるイオン伝導率を示す³¹。コンポジット電解質膜のイオン伝導率は元のイオン液体より小さいものの、混合重量比が [C₂C₁pyrr][(FH)_{1.7}F] : PVdF-HFP = 7 : 3 の場合、120℃で 41 mS cm⁻¹ であり、報告されている他のイオン液体/PVdF-HFP コンポジット電解質膜^{23～25} より大きな値であった。

上記の重量比7:3のコンポジット電解質膜を用い、単セル (電極面積 1 cm²) による完全無加湿状態での発電試験を行った³²。アノードおよびカソードともに Nafion[®] 非使用のガス拡散電極 (GDE, 1.0 mg Pt cm⁻² on carbon paper) を使用し、アノードに乾燥水素、カソードに乾燥酸素 (ともに 10 ml min⁻¹) を流した。図7に単セルの 25～120℃における電流-電圧 (*i*-*V*) 曲線と電流-出力 (*i*-*P*) 曲線を示す。25℃では、63 mW cm⁻² の最大出力密度が得られた。この値は、25℃では、これまでに報告してきた FHFC の中で一番大きな値である。さらに、温度上昇に伴って出力密度は増加し、50℃での最大出力密度は 103 mW cm⁻² であった。これは、全ての温度域を含めて、これまでの FHFC の中で最高の出力密度であり、三相界面を含む膜電極接合体 (MEA) 構造を最適化していないことを考えると十分高い性能といえる。しかし、120℃では発電性能が逆に低下した。原因としては、温度上昇に伴いコンポジット電解質膜が軟化し、GDE のガス流路を塞いだことが考えられ

る。

上述の結果を受け、温度上昇によってもコンポジット電解質膜の形状が変化しないように、耐熱性の高いポリイミド (PI) 製多孔質支持体を用いることにした³²⁾。しかし、PVdF-HFP のようなポリマーとイオン液体とのコンポジット電解質を、溶媒に溶かしてキャストイングにより多孔質支持体内に完全に充填することは難しい。そこで、 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{1.7}\text{F}]$ と HEMA (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) モノマーを混合し、多孔

質支持体内でラジカル重合させることでコンポジット電解質膜を作製した。 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{1.7}\text{F}]$ と HEMA モノマーの混合モル比を種々検討した結果、8:2 のものが最も良い性能を示すことが分かった。このコンポジット膜を用い、単セル (電極面積 5 cm^2) による完全無加湿状態での発電試験を行った³²⁾。アノードおよびカソードともに Nafion[®] 非使用の GDE (1.0 mg Pt cm^{-2} on carbon paper) を使用し、アノードに乾燥水素、カソードに乾燥酸素 (ともに 20 ml min^{-1}) を流した。図 8

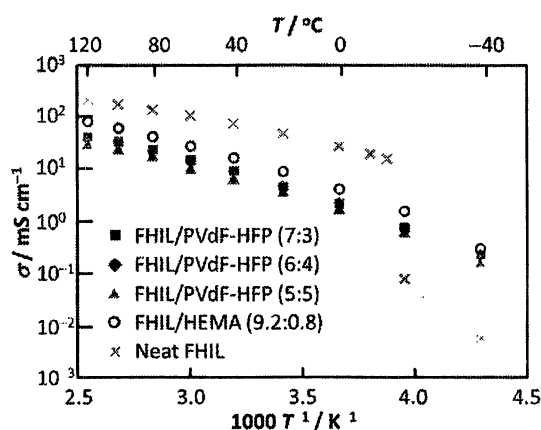


図 6 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{1.7}\text{F}]/\text{PVdF-HFP}$ (7:3, 6:4, 5:5 重量比) コンポジット電解質膜のイオン伝導率の温度依存性 (アレニウスプロット)

比較として、 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{1.7}\text{F}]$ イオン液体、 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{1.7}\text{F}]/\text{HEMA}$ (9.2:0.8) コンポジット電解質膜も示してある。

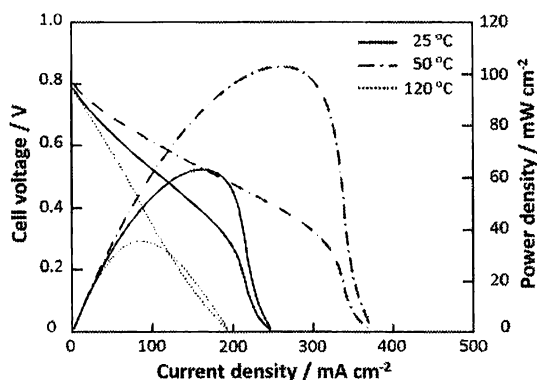


図 7 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][(\text{FH})_{1.7}\text{F}]/\text{PVdF-HFP}$ (7:3) コンポジット電解質膜を用いた単セルの無加湿発電試験における i - V 曲線および i - P 曲線

温度: 25 ~ 120 °C, アノードおよびカソードの触媒量: 1.0 mg Pt cm^{-2} 。

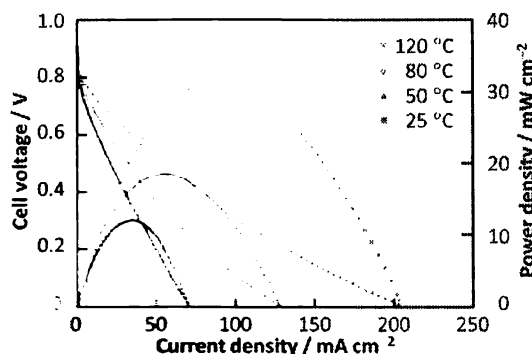


図8 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{F}(\text{H})-\text{F}]/\text{HEMA}$ (9:1 モル比) をポリイミド製多孔質支持体中へ充填したコンポジット電解質膜を用いた単セルの無加湿発電試験における i - V 曲線および i - P 曲線
温度: 25 ~ 120°C. アノードおよびカソードの触媒量: 1.0 mg Pt cm⁻².

に 25 ~ 120°C における i - V 曲線と i - P 曲線を示す。上述の PVdF-HFP コンポジット電解質膜の結果とは異なり、温度上昇とともに性能は向上し、120°C において最大出力密度 35 mW cm⁻² を達成した。これは多孔質支持体である PI によって高温においてもコンポジット電解質膜の強度が保たれていたためと考えられる。実際に、発電試験の前後における MEA の断面を電子顕微鏡で観察したところ、顕著な変化は認められなかった³²⁾。一方で、25°C における発電性能は 20 mW cm⁻² であり、PVdF-HFP コンポジット電解質膜の結果よりも低かった。これは、GDE とコンポジット電解質膜との接合が最適化されておらず、Pt 触媒付近の三相界面の有効面積が小さいためと考えられる。今後は、GDE の触媒層にイオノマーとしてのコンポジット電解質を導入したり、コンポジット電解質膜上に塗布法により触媒層を形成させたりして、MEA 構造を最適化することでさらなる性能向上が見込まれる。また、これまでに得られているコンポジット電解質膜では発電に伴い生成する水により徐々にイオン液体が失われていく。その対策としては、重合性カチオン種からなるフルオロハイドロジェネートイオン液体を重合させることで、イオン液体を完全に固定化することが有効と考えられ、今後の検討が必要である。

5. おわりに

以上、本稿ではフルオロハイドロジェネートイオン液体の基礎的な物性をまとめ、電気化学キャパシタおよび燃料電池用電解液としての特性を述べた。これらのエネルギー貯蔵デバイスにおいてフルオロハイドロジェネートイオン液体は、高いイオン伝導性、高い熱的安定性、特異な電気化学反応を生かした電解質としてユニークな使用方法が展開されている。今後、さまざまな電気化学デバイスへの応用が期待される。

文 献

- 1) H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc. (2011)
- 2) A. Lewandowski, A. Swiderska-Moczek, *J. Power Sources*, **194**, 601-609 (2009)
- 3) M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, **51**, 5567-5580 (2006)
- 4) R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **105**, 221-227 (2000)
- 5) T. Enomoto, Y. Nakamori, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4324-4332 (2011)
- 6) R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito,

- J. Fluorine Chem.*, **99**, 1-3 (1999)
- 7) R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D1-D6 (2002)
- 8) R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tsuda, Y. Ito, H. Matsumoto, K. Momota, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, D195-D199 (2003)
- 9) K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, E41-E44 (2004)
- 10) S. Kanematsu, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1312-1315 (2009)
- 11) M. Yamagata, S. Konno, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, F9-F12 (2009)
- 12) T. Enomoto, S. Kanematsu, K. Tsunashima, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12536-12544 (2011)
- 13) R. Taniki, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15**, F13-F15 (2012)
- 14) R. Hagiwara, Y. Nakamori, K. Matsumoto, Y. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5445-5449 (2005)
- 15) Y. Saito, K. Hirai, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Minamizaki, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2942-2948 (2005)
- 16) M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11868-11872 (2008)
- 17) A. C. Forse, J. M. Griffin, C. Merlet, P. M. Bayley, H. Wang, P. Simon, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7231-7242 (2015)
- 18) M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A499-A502 (2003)
- 19) A. Senda, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources*, **195**, 4414-4417 (2010)
- 20) R. Taniki, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A734-A738 (2013)
- 21) H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2539-2541 (2007)
- 22) T. Yasuda, S. Nakamura, Y. Honda, K. Kinugawa, S. Y. Lee, M. Watanabe, *Acs Appl. Mat. Interfaces*, **4**, 1783-1790 (2012)
- 23) S. S. Sekhon, B. S. Lalia, J. S. Park, C. S. Kim, K. Yamada, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2256-2265 (2006)
- 24) A. Fernicola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, H. Ohno, *Chemphyschem*, **8**, 1103-1107 (2007)
- 25) J. Malis, P. Mazur, J. Schauer, M. Paidar, K. Bouzek, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**, 4697-4704 (2013)
- 26) R. Hagiwara, T. Nohira, K. Matsumoto, Y. Tamba, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A231-A233 (2005)
- 27) J. S. Lee, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources*, **171**, 535-539 (2007)
- 28) Y. Tani, T. Nohira, T. Enomoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **56**, 3852-3856 (2011)
- 29) P. Kiatkittikul, J. Yamaguchi, R. Taniki, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources*, **266**, 193-197 (2014)
- 30) P. Kiatkittikul, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources*, **220**, 10-14 (2012)
- 31) P. Kiatkittikul, T. Nohira, R. Hagiwara, *Energies*, **8**, 6202-6214 (2015)
- 32) P. Kiatkittikul, T. Nohira, R. Hagiwara, *Fuel Cells*, **15**, 604-609 (2015)